

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10279608 A**(43) Date of publication of application: **20 . 10 . 98**

(51) Int. Cl.

C08C 19/00**C08F 8/14****C08L 15/00****C09J101/08****C09K 3/00****H01M 4/02****H01M 4/62****H01M 10/40**(21) Application number: **09101015**(22) Date of filing: **03 . 04 . 97**(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**(72) Inventor: **MAEDA KOICHIRO
YAMAMOTO AKIHISA****(54) POLYMER, BATTERY BINDER MADE
THEREFROM, ELECTRODE AND LITHIUM
SECONDARY BATTERY**

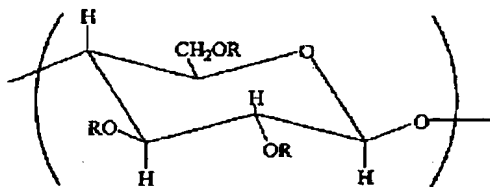
solvent solution of a cellulosic compound in the presence of an acid catalyst.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a battery binder composition having a good balance between binding properties and their persistence and showing excellent battery characteristics by using a polymer obtained by reacting a compound containing a cellulosic compound or its salt with a rubber having functional groups which can react with the hydroxyl groups to form ester linkages and to obtain a battery obtained therefrom.

SOLUTION: The compound used is exemplified by a cellulosic compound containing repeating units of the formula (wherein R is H, an alkyl, carboxyl, hydroxyl or an alkoxy-substituted alkyl, and at least one R is H) or an ammonium, alkali metal salt thereof and is more particularly exemplified by methylcellulose. The rubber used is one having functional groups which can react with the hydroxyl groups to form ester linkages and are desirably -COOR groups (wherein R is hydrogen, an alkyl or the like). The polymer for the binder is obtained by subjecting an organic solvent solution of e.g. a (meth)acrylic acid copolymer rubber and an organic



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279608

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 C 19/00

C 0 8 C 19/00

C 0 8 F 8/14

C 0 8 F 8/14

C 0 8 L 15/00

C 0 8 L 15/00

C 0 9 J 101/08

C 0 9 J 101/08

C 0 9 K 3/00

C 0 9 K 3/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-101015

(22) 出願日

平成9年(1997)4月3日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 前田 耕一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 山本 陽久

東京都千代田区丸の内2-6-1 日本ゼ

オン株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリマー、それを用いた電池用バインダー、電極およびリチウム二次電池

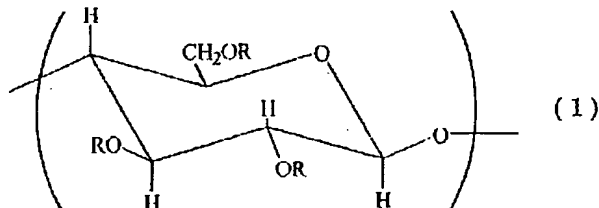
(57) 【要約】

【課題】 安定した電池性能を与える電極用バインダーを提供する。

【解決手段】 セルロース系化合物にゴムを反応させたポリマーを電池用バインダーとした電極をリチウム二次電池に使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式（1）記載の繰り返し構造単位を含有するセルロース系化合物またはこれらのアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩を含む化合物と、水酸基と反



応してエステル結合しうる官能基を有するゴムとを反応させて得られるポリマー。

【化1】

（式（1）中、Rは、それぞれ独立して水素原子、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、或いは、カルボキシル基、水酸基、またはアルコキシ基で置換された直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、少なくともひとつは水素原子である。）

【請求項2】 請求項1記載のポリマーを含有する電池用バインダー。

【請求項3】 請求項2記載の電池用バインダーを用いて製造された電極。

【請求項4】 請求項3記載の電極を含有するリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電池用バインダー特に二次電池用バインダーおよびその利用に関する。

【0002】

【従来の技術】 電池の電極は、通常、電池用バインダー（以下、単にバインダーということがある）を溶媒に溶解させたり、分散媒に分散させてバインダー組成物となし、このバインダー組成物に活物質を混合した混合物である電池電極用スラリー（以下、スラリーという場合がある）を集電体に塗布し、溶媒や分散媒を乾燥などの方法で除去して、集電体に活物質を結着させると共に、活物質同士を結着させて製造される。電池の容量は、活物質の種類や量、電解液の種類や量などの複数の要因によって決まるが、バインダーの性能も重要な一つの要因となる。バインダーが十分な量の活物質を集電体に結着でき、かつ活物質同士を結着できないと、容量の大きな電池が得られず、また、充放電を繰り返すことによって集電体から活物質が脱落し、電池の容量が低下する。すなわち、バインダーには集電体と活物質および活物質同士の強い結着性（以下、単に結着性ということがある）と、充放電の繰り返しによっても活物質の体積変動によって集電体から活物質が脱落したり、活物質同士が脱落しないような結着持続性（以下、単に結着持続性ということがある）が要求されている。

【0003】 リチウム二次電池のバインダーとして工業的に多用されているのは、ポリビニリデンフルオライド系重合体であり、これをN-メチルピロリドンなどに溶解して有機溶媒系バインダー組成物としたのち、活物質

を混合してスラリーとし、集電体に塗布、乾燥して電極を形成している。しかし、このバインダーを用いた場合、集電体と活物質との結着性が必ずしも十分ではない上に、充放電の繰り返しによる活物質の体積変動によって活物質が脱落する（結着力不足）という結着持続性に大きな問題がある（例えば、特開平6-163031号公報など）。これは、ポリビニリデンフルオライド系重合体は活物質を網目（フィブリル）状に囲い込むと考えられ、これによって活物質同士の結着には強い結着性を有しているものの、集電体と活物質との結着には十分な効果がないことに起因するものと考えられる。しかも、ポリビニリデンフルオライド系重合体は十分なゴム弾性を有していないため充放電の繰り返しによる活物質の体積変動に対応できず、活物質が脱落することを防ぐ結着持続性に対して十分な効果が得られない。

【0004】 そこで、ゴムのゴム弾性に着目し、未架橋のゴムの溶液に活物質を混合したスラリーを用いることが提案されている（例えば、特開平3-53450号公報、特開平5-62668号公報など）が、このようなバインダーを用いると容量低下を起こすことがあった。また、水に懸濁したラテックス系のゴム粒子をバインダーとして使用すること（例えば、特開平5-21068号公報、特開平5-74461号公報など）などが提案されているが、通常のゴムラテックスでは集電体と活物質との結着力が不足することがあり、まだ十分な性能は得られていない。このように公知のゴムをバインダーとして使用した場合には、結着持続性に対してはゴムが有するゴム弾性が大きな効果を示すものの活物質と集電体や活物質同士の結着性に対しては十分な効果がない。

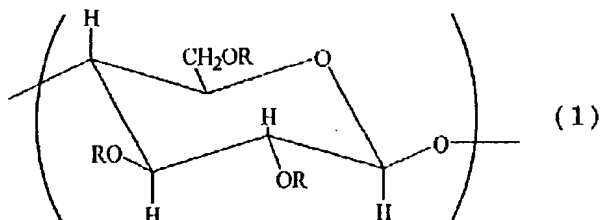
【0005】 これらのことから、スチレン・ブタジエンゴムを水に懸濁したラテックスにカルボキシメチルセルロースを混合・溶解して用いることによって結着性を強める方法も提案されている（特開平4-342966号公報など）。しかしカルボキシメチルセルロースは電極の柔軟性を低下させるためゴムラテックスが持つ結着持続性と性能にアンバランスが生じてしまい、十分な性能が得られていない。従って、結着性および結着持続性に優れ、かつ電池特性にも優れた新たなリチウム二次電池用バインダーの開発が求められているのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】かかる従来技術のもと、本発明者らは、新たな電池用バインダーを得るべく鋭意研究の結果、セルロース系化合物とゴムとを反応させて得られる化合物が結着性と結着持続性とのバランスがよい、優れた電池特性を示すバインダーとなることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決する手段】かくして本発明によれば、下式



【0009】(式(1)中、Rは、それぞれ独立して水素原子、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、或いは、カルボキシ基、水酸基、またはアルコキシ基で置換された直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、少なくともひとつは水素原子である。)

【0010】1. ポリマー

本発明のポリマーは、ある種のセルロース系化合物とゴムとの反応物である。

(セルロース系化合物) 本発明で用いられるセルロース系化合物は、前記式(1)記載の繰り返し構造単位を含有するセルロース系化合物またはこれらのアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩を含む化合物である。好ましくは当該セルロース系化合物をバインダー組成物に含まれる液状物質の2wt%溶液とした時の溶液粘度が50センチポイズ(以下、cPという)以上、100,000cP以下、好ましくは100cP以上50,000cP以下、より好ましくは500cP以上10,000cP以下のものである。粘度が小さすぎると、分子量が小さくなりすぎ、結着力が不足するため好ましくない。粘度が高すぎるとスラリーの粘度が高くなり塗布し難くなるため好ましくない。本発明に用いるセルロース系化合物としては、アルキル基は、好ましくは炭素数1~6、より好ましくは炭素数1~4、特に好ましくは炭素数1~3であり、アルコキシ基のアルキル部分の炭素数も同様である。

【0011】この様なセルロース系化合物の具体例としては、セルロース；メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、イソプロピルセルロース、ブチルセルロースなどのアルコキシ基結合型セルロース類；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのヒドロキシアルキル基結合型セルロース類；カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシエチルメチルセルロース等のなどのカルボキシアルキル基結合型セルロース類；などが

(1) 記載の繰り返し構造単位を含有するセルロース系化合物またはこれらのアンモニウム塩やアルカリ金属塩を含む化合物と、水酸基と反応してエステル結合しうる官能基を有するゴムとを反応させて得られるポリマー、当該化合物を含有する電池用バインダー組成物、当該電池用バインダーを用いて製造された電極、およびこれを含有するリチウム二次電池が提供される。

【0008】

【化2】

挙げられる。これらセルロース系化合物は、単独あるいは2種以上を組み合わせて使用することが出来る。

【0012】(ゴム) 本発明で用いるゴムは、水酸基と反応し、エステル結合を形成しうる官能基(以下、単に官能基ということがある)を有していることが必要である。官能基をもつモノマーを重合あるいは共重合してなるゴムの場合は、そのまま反応に使用出来る。ゴムが官能基を有していない場合は、高分子反応により官能基を導入させる、あるいは主鎖を酸化等により切断することにより末端に官能基を導入すれば良い。官能基の数は、ポリマー1分子中に1以上であれば良い。本発明で用いるゴムの官能基としては、化学的に水酸基と反応してエステル結合を形成する基であれば特に制限されないが、好ましい具体例としては、 $-COOH$ 、 $-COOR$ (R =アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基(置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基などが挙げられる))、 $-COX$ (X =フッ素、塩素、臭素又はヨウ素)などが挙げられ、特に好ましくは $-COOH$ である。高分子反応によりこのような官能基を導入する場合、例えば $C=C$ 結合を有するゴムの場合、 $C=C$ を酸化してカルボキシ基を導入する方法や(メタ)アクリル酸モノマーを $C=C$ に反応させる方法が挙げられ、シアノ基を有するゴムの場合、カルボキシ基に変換する方法が挙げられ、アミノ基を有するゴムの場合、加水分解後酸化する方法が挙げられる。また、水酸基を有しているゴムの場合、過酸化水素、オゾン等の酸化剤により酸化させカルボキシ基とする方法などの方法が挙げられる。これらの反応は化学的な常法であり、その条件も任意に設定することができる。

【0013】ゴムの分子量は、THF溶媒を用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した値でポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常500以上100000以下、好ましくは1000以上20000以下である。本発明で用いるゴムは、

1種類のゴム（いわゆるブロック共重合体を含む）であっても良いし、複数種類のゴムであっても良い。ゴムは、ラテックス粒子の場合の様に架橋されているゴムでも、生ゴムや熱可塑性エラストマーの様に架橋されていないゴムでも良い。本発明においては、ゴムの他に、ゴムでない他のポリマーを併用することができる。他のポリマーの併用割合は、ゴム量に対して、重量比で好ましくは100重量%以下、好ましくは80重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。

【0014】架橋されたゴムの場合、その形状や組成は特に限定されないが、ラテックスの様に粒子状、または塊状であっても良い。この場合、均一な組成を持つ粒子であっても良いし、単一粒子内に2種類以上のポリマーを含有する複合ポリマー粒子であってもよい。

【0015】架橋されたゴムが粒子状の場合、一般にラテックスとして製造されている。ラテックスは、乳化重合法や懸濁重合法、分散重合法、シード重合法などによって得ることが出来る。さらに、異形異相構造を有する粒子の場合シード重合などの二段重合による方法によって得ることもできる。

【0016】乳化重合法において用いられる分散剤は、通常のラテックスの合成で使用されるものでよい。また、乳化・懸濁安定剤として、ゼラチン、無水マレイン酸ースチレン共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロース、重合度700以上かつケン化度75%以上のポリビニルアルコールなどの水溶性高分子を用いることも出来る。

【0017】重合開始剤は、通常の乳化重合、分散重合、懸濁重合、シード重合などで用いられるものでよい。重合開始剤の使用量は、モノマー総重量100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。重合温度および重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常約50～200℃であり、重合時間は0.5～20時間程度である。

【0018】架橋されていないゴムの場合、主鎖は直鎖状であっても良いし、枝別れ構造（分岐）を有していても良い。ゴムが架橋されていないゴムの場合、通常の溶液重合法や、乳化重合法、懸濁重合法によっても得ることが出来る。

【0019】重合開始剤は、通常のラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、アニオンリビング重合、カチオンリビング重合などで用いられるものでよい。重合温度および重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常約100～200℃であり、重合時間は0.5～100時間程度である。

【0020】本発明で用いるゴムの原料となるモノマーとしては、共役ジエン系モノマー、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーおよびこれらと共重合可能なモノマ

ーが挙げられる。

【0021】共役ジエン系モノマーの具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、ビペリレンなどが挙げられ、好ましくは1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどである。

【0022】（メタ）アクリル酸エステル系モノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル；などが挙げられる。これらの中でも好ましくは（メタ）アクリル酸アルキルであり、アルキル部分の炭素数は1～6、好ましくは1～4のものである。

【0023】共役ジエン系モノマーや（メタ）アクリル酸エステル系モノマーと共重合も可能なモノマーの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系モノマー；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのニトリル基含有モノマー；アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系モノマー；メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド系モノマー；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルーエーテルなどのグリシジル基含有モノマー；スチレンスルホン酸ナトリウム、アクリルアミドメイルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基含有メタクリル酸系モノマー；メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどのアルコキシ基含有メタクリル酸系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸系モノマー；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メタコン酸、グルタコン酸、

イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸などの不飽和ジカルボン酸系モノマー；マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチルなど不飽和ジカルボン酸モノエステル；などが挙げられる。これらの中でも、好ましい例としてはスチレン系モノマーやニトリル基含有モノマー、ポリカルボン酸モノマー、不飽和モノカルボン酸系モノマー、アルコキシ基含有メタクリル酸系モノマーなどが挙げられ、特に、そのままセルロース系化合物との反応に使える不飽和モノカルボン酸系モノマーが好ましい例である。

【0024】本発明で用いるゴムとしては、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレンー1，3ーブタジエン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、スチレンー1，3ーブタジエンーイソブレン共重合体、1，3ーブタジエンーアクリロニトリル共重合体、1，3ーブタジエンーイソブレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1，3ーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1，3ーブタジエンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1，3ーブタジエンーイタコン酸共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1，3ーブタジエンーメタクリル酸メチルーフマル酸共重合体、ポリスチレンーポリブタジエンブロック共重合体、スチレンー1，3ーブタジエンーイタコン酸ーメタクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリル酸 α ーブチルーイタコン酸ーメタクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体、アクリル酸2ーエチルヘキシルーアクリル酸メチルーアクリル酸ーメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどの共役ジエン系モノマーや（メタ）アクリル酸エステル系モノマーの単独重合体または共重合体や、共役ジエン系モノマーや（メタ）アクリル酸エステル系モノマーと各種の共重合可能なモノマーを用いた共重合体などに代表されるジエン系ゴムが好ましい例として挙げられる。このほか、エチレンープロピレンージエン共重合体、スチレンーブタジエンースチレンーブロック共重合体、スチレンーエチレンーブチレンースチレンーブロック共重合体、スチレンーイソブレンーブロック共重合体、スチレンーエチレンープロピレンースチレンーブロック共重合体のような、ブロック共重合体系ゴムも、好ましい例として挙げられる。

【0025】本発明のゴムが、架橋されたゴムである場合、架橋剤を用いて架橋されていることが好ましい。架橋剤を使用する場合、その使用量は反応条件やゴムの種類などによって異なるが、通常、未架橋のゴムに対して30重量%以下である。

【0026】（反応）本発明の反応は、水酸基と反応してエステル結合しうる官能基の種類によって、その条件は任意に選択することができる。原料として（メタ）アクリル酸を用いた共重合ゴムなどのように、カルボキシ

ル基を官能基とするゴムの場合、ゴムを有機溶媒に溶解または有機分散媒に分散させた状態で、セルロース系化合物を有機溶媒に溶解させた溶液または有機分散媒に分散させた分散液と接触させ、好ましくは硫酸・塩酸等の酸触媒を用いて、エステル反応により変性することができる。ゴムの有機溶媒や有機分散媒は、ゴムの種類によって任意に選択することができるが、例えば後述する常温で液体の物質のうち水以外の物質が挙げられる。また、ゴム含有液とセルロース系化合物含有液との接触時間は、通常0.5～25時間、好ましくは1～10時間であり、接触させる際の温度は、通常、0～180℃、好ましくは25～100℃である（但し、反応溶媒の沸点が前記値より低い場合は、沸点まで）。また、ゴム含有液やセルロース系化合物含有液を調製する際、溶解または分散の補助として助剤などを適宜使用することができる。

【0027】本発明のポリマーは、ゴム構造を有することにより、セルロース系化合物に柔軟性を付与することができ、セルロース系化合物の結着持続性が悪い欠点を改良することが出来るものである。また、1種類以上のゴムと1種類以上のセルロース系化合物との混合物をバインダーを用いて電池電極用スラリーとし電極を製造する場合、混合物の構成成分の比重差、（混合物の構成成分の一部または全部が粒子状の場合）粒子同士の表面張力の差、活物質と粒子の大きさの違いなどにより、活物質とバインダーとを均一に混合することは困難な場合があるが、複数のポリマーを一つの化合物と反応させた本発明のポリマーをバインダーとして用いる場合には、このような問題が解消される。しかも、セルロース系化合物の欠点である結着性の低さを、ゴムと反応させることにより改良出来るため、バインダーの使用量を低減でき、電池をより高容量化することが可能となるという利点もある。

【0028】2. 電池電極用バインダー組成物

本発明のポリマーは、本発明の電池電極用バインダーとして用いることができる。本発明のポリマーをバインダーとして乾燥状態で活物質や添加剤と共に混合した後、そのまま集電体へ加圧接着して電極となし、あるいは適当な液体の物質を加えてスラリーと成しこれを集電体に塗布して電極としてもよいが、本発明のポリマーを適当な溶媒あるいは分散媒となる液状物質に溶解あるいは分散させたバインダー組成物を調整し、これに活物質や更に必要に応じて添加剤などを混合してスラリーとして電極の集電体に塗布し電極を製造するのが望ましい。

【0029】本発明において使用可能な常温（25℃）で液体の物質（以下、単に液状物質ということがある）は、本発明のバインダーや活物質を溶解あるいは分散させることができるものであればよく、具体例としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sーブタノー

ル、 t -ブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、ヘキサノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、エチルプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ n -アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル n -アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類； γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトンなどのラクトン類； β -ラクタムなどのラクタム類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンなどの環状脂肪族類；ベンゼン、トルエン、 o -キシレン、 m -キシレン、 p -キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、 n -アミルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドンなどの鎖状・環状のアミド類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、安息香酸メチルなどのエステル類；後述する電解液となる液状物質；などが例示されるが、これらのなかでも沸点 80°C 以上、好ましくは 85°C 以上の溶媒あるいは分散媒を用いるのが、電極作製工程上好ましい。また、必要に応じて、後述するスラリーの項で説明する添加剤や他の保存安定剤などを前もって添加することもできる。

【0030】3. 電極用スラリー

本発明のバインダーは、本発明のポリマーと活物質、液状物質および必要に応じて添加物を混合してスラリーとなし、電極製造に用いることができる。

【0031】（活物質）活物質は、通常のリチウム二次電池で使用されるものを用いることができ、例えば、負極活物質として、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、MCMBなどのPAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料；ポリアセン等の導電性高分子； $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z$ （但し、 Li はリチウム原子を表し、 M は金属、好ましくは Mn 、 Fe 、 Co 、 Sn 、 B 、 Al 、 Ti 、 W 、 Si 、 Cu 、 V 、 Cr および Ni から選択された少なくとも一種を表し、 N は窒素原子を表す。また、 x 、 y 、および z はそれぞれ $7.0 \geq x \geq 1.0$ 、 $4 \geq y \geq 0.5$ 、 $5 \geq z \geq 0.5$ の範囲の数である）で表されるリチウムニトリド金属化合物； $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$ （但し、 A は Li 、 P 、または B から選択された少なくとも一種、 M は Co 、 Ni 、 Al 、 Sn および Mn から選択された少なくとも一種、 O は酸素原子を表し、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1.10 \geq x \geq 0.05$ 、 $4.00 \geq y \geq 0.85$ 、 $5.00 \geq z \geq 1.5$ の範囲の数で

ある。）で表される複合金属酸化物やその他の金属酸化物； TiS_2 、 LiTiS_2 などの金属硫化物；などが例示される。

【0032】また、正極活物質としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{Op}$ （但し、 A は Li 、 M は Co 、 Ni 、 Fe および Mn から選択された少なくとも一種、 N は M とならないその他の金属、好ましくは Al および Sn から選択された少なくとも一種、 O は酸素原子を表し、 x 、 y 、 z 、 p はそれぞれ、 $1.10 \geq x \geq 0.05$ 、 $4.00 \geq y \geq 0.85$ 、 $2.00 \geq z \geq 0.5$ 、 $5.00 \geq p \geq 1.5$ の範囲の数である）で表される複合金属酸化物やその他の金属酸化物が例示される。さらに、ポリアセチレン、ポリ p -フェニレンなどの導電性高分子など有機系化合物を用いることもできる。

【0033】電極用スラリー中の活物質の量は特に制限されないが、通常、本発明のポリマーに対して重量基準で $1 \sim 1000$ 倍、好ましくは $2 \sim 500$ 倍、より好ましくは $3 \sim 300$ 倍、とりわけ好ましくは $5 \sim 200$ 倍になるように配合する。活物質量が少なすぎると、集電体に形成された活物質層に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分になることがある。また、活物質が多すぎると活物質が集電体に十分固定されず脱落しやすくなる。なお、電極用スラリーに溶媒ないし分散媒を追加して集電体に塗布しやすい濃度に調節して使用することもできる。追加する溶媒ないし分散媒は、前記液状物質と同様である。

【0034】（添加剤）さらに必要に応じて、電極用スラリーの粘度調整剤や結着補助剤、導電材（アセチレンブラックなどの導電性カーボン）等の各種添加剤を添加することができる。添加剤は、任意に選択したものが使用できるが、例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシエチルメチルセルロース等のセルロース誘導体（これらのアンモニウム塩やアルカリ金属塩等の塩類を含む）、ポリエチレンオキサイド、エチレングリコール、ポリカルボン酸等の水溶性ポリマー、極性基を有する未架橋のゴム、PVDF、PTFEなども用いることができ、また、場合によっては、例えばエチレン・プロピレンゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレンなどの極性基を持たないゴムやプラスチックなどの高分子重合体等を用いることができる。中でも、セルロース誘導体や極性基を有する未架橋のゴムなどは電池性能を向上させるのに好ましい添加剤である。また、さらにその他の添加剤、例えばセルロース系化合物の変性に用いたゴムを本発明のバインダーと併用する目的で添加することもできる。添加剤の量は、特に制限は無いが好ましくは、本発明のバインダー 100 重量部に

対して0.01~300重量部、さらに好ましくは0.1~200重量部である。

【0035】4. リチウム二次電池電極

本発明の電極は、上記スラリーを集電体に塗布し、分散媒を除去して集電体表面に形成されたマトリックス中に活物質を固定したものである。集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、通常、鉄、銅、アルミニウム、ニッケルなどの金属製のものを用いる。形状も特に制限されないが、通常、厚さ0.000~0.5mm程度のシート状のものを用いる。スラリーの集電体への塗布方法も特に制限されない。例えば、ブレード法、リバースロール法、ダイレクトロール法、ナイフ法、浸漬法などによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、溶媒あるいは分散媒を除去した後に形成される活物質層の厚さが通常0.005~5mm、好ましくは0.05~2mmになる程度の量である。溶媒や分散媒を除去する方法も特に制限されないが、通常は応力集中が起こって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く溶媒あるいは分散媒が揮発するように調整して除去する。

【0036】5. リチウム二次電池

本発明のリチウム二次電池は、本発明の電極をリチウム二次電池の正極および/または負極に用いたものであればよい。リチウム二次電池としては、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池などが挙げられる。このようなリチウム二次電池の電解液は通常用いられるものでよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。例えば、電解質としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ などのリチウム二次電池で常用される電解液の電解質が挙げられ、電解液の溶媒としては、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物類、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物類、リン酸エステル系化合物類、スルホラン系化合物類などが例示され、一般にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートやジエチルカーボネートなどのカーボネート類が好適である。

【発明の効果】本発明によれば、セルロース系化合物とゴムとの反応により得られたポリマーを含有するバインダーと活物質等を用いて作製された電極を用いると、電池容量とサイクル特性の優れたリチウム二次電池を製造することができる。

【0037】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0038】実施例1

(ゴムの製造) 攪拌機付き50Kg/l/cm²耐圧オートクレープに、1, 3-ブタジエン400重量部、スチレン250重量部、メタクリル酸メチル200重量部、アクリル酸50重量部、架橋剤としてジビニルベンゼン5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム20重量部、イオン交換水1700重量部、重合開始剤としてアゾビスブチロニトリル5重量部を入れ、十分攪拌した後、80℃に加温し重合した。モノマー消費量が99.8%になった時点で冷却し反応を止め、ゴムaのラテックスを得た。

【0039】得られたラテックスに硫酸アルミニウム5%水溶液2000重量部を加えて、ゴム粒子を凝固させた後、全量を200メッシュのナイロン布で濾過して水を除き、凝固物を得た。凝固物を希塩酸で洗浄し、さらに水で洗浄して水層が中性になるまで水洗浄を繰り返した。濾過により、水分と凝固したゴム粒子を分離した後、ゴム粒子を60℃で12時間真空乾燥して、乾燥したゴム粒子a(凝集体)を得た。乾燥したゴム粒子aを、N-メチルピロリドン(以下、NMPという)にホモジナイザーを用いて分散させ、固形分濃度10wt%のゴム粒子aのNMP分散液を作製した。

【0040】(反応) 反応容器にゴム粒子aのNMP分散液100重量部(ゴム固形分10重量部)を入れ、カルボキシメチルセルロースを10重量部加え、40℃で3時間攪拌する。次に、濃硫酸2重量部を加えて、80℃で攪拌しながら4時間反応させた。反応液は、黄色透明であった。室温に冷却したのち、5wt%のLiOH水溶液を加え反応液を中和し、析出した固形分をろ別し、水洗したのち乾燥させて本発明に係わるポリマーaを得た。乾燥したポリマーaの重量は、18.8重量部であった。

【0041】(バインダー組成物の製造) このようにして得たポリマーaを、ホモジナイザーを用いて、NMPに分散させ、ゴポリマーa 15重量部(固形分重量)、NMP85重量部のバインダー組成物Aを得た。

(負極の製造) カーボン(ロンザ社製「KS-15」/グラファイト系カーボン)95重量部にポリマーaを2.5重量部(固形分重量)となるように、先に得たバインダー組成物Aを加え、十分に混合して負極用スラリーを得た。このスラリーを幅8cm、長さ20cm、厚さ18μmの銅箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ25μmの負極電極Aを得た。

【0042】(正極の製造) コバルト酸リチウム94重量部に、ポリマーaを3重量部(固形分重量)となるように先に得たバインダー組成物Aを加え、更にアセチレンブラック3重量部、NMP 50重量部を加えて、十分に混合して正極用スラリーを得た。このスラリーを幅8cm、長さ20cm、厚さ18μmのアルミニウム箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして

厚さ $55\mu\text{m}$ の正極電極Aを得た。

【0043】（電池の製造）先に得た各電極を 2cm^2 の正方形に切断し、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリプロピレン製セパレーターを挟み、これを、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1（体積比）混合液に LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解させた電解液中に入れた電池20セルを作製した。

【0044】（電池性能の評価）電気容量の測定は、20セルの電池をそれぞれ定電流法（電流密度： $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ）で、 4.0V に充電し 3.0V まで放電する充放電を繰り返し、電気容量を測定した。その平均値を評価結果とした。この結果、放電容量は、5サイクル終了時で 215mAh/g 、10サイクル終了時で 210mAh/g 、50サイクルで 203mAh/g と電気容量の低下は極めて少ないものであった。

【0045】実施例2

（ゴムの製造）攪拌機付き 50Kg f/cm^2 耐圧オートクレーブに、1, 3-ブタジエン340重量部、スチレン200重量部、イタコン酸20重量部、メタクリル酸メチル20重量部、アクリロニトリル20重量部、架橋剤としてジビニルベンゼン5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25重量部、イオン交換水1500重量部、重合開始剤としてアゾビスブチロニトリル15重量部を入れ、十分攪拌した後、 80°C に加熱し重合した。モノマー消費量98%となった時、更にメタクリル酸メチル200重量部、スチレン150重量部、イタコン酸10重量部、ジビニルベンゼン5重量部、イオン交換水200重量部を加え、十分に混合し、重合させ、モノマー消費量が99.8%になった時点で冷却し反応を止め、ゴム粒子bのラテックスを得た。得られたゴム粒子bのラテックス100重量部にNMP1000重量部を加え、エバポレーターを用いて 80°C 減圧下で水を留去し、水分量100ppmのゴム粒子bのNMP分散体（固形分濃度5.5wt%）を得た。

【0046】（反応）ゴム粒子bのNMP分散体100重量部（固形分5.5重量部）を反応容器に入れ、ヒドロキシエチルセルロースの2wt%NMP溶液200重量部を加えて、 40°C で6時間攪拌した。次いで、攪拌しながら濃硫酸1重量部を加えた後 80°C に加熱し、12時間反応させた。室温に冷却した後、 LiOH の5wt%水溶液中で中和した。析出した固形分を、ろ別し、水洗後乾燥して本発明に係わるポリマーbを得た。乾燥したポリマーbの重量は、9.1重量部であった。

【0047】（バインダー組成物の製造）得られたポリマーb50重量部をNMP500重量部にホモジナイザーで分散させ、バインダー組成物Bをえた。

【0048】（負極の製造）カーボン（ロンザ社製「KS-15」）96重量部に、固形分4重量部となるように、先に得たバインダー組成物Bを加え、十分に混合し、負極用スラリーを得た。このスラリーを幅8cm、

長さ20cm、厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ $25\mu\text{m}$ の負極電極Bを得た。

【0049】（正極の製造）コバルト酸リチウム92重量部に、固形分4重量部となるように先に得たバインダー組成物Bを加え、更にアセチレンブラック5重量部、NMP50重量部を加えて、十分に混合して正極用スラリーを得た。このスラリーを幅8cm、長さ20cm、厚さ $18\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ $55\mu\text{m}$ の正極電極Bを得た。

【0050】（電池の製造）負極電極B、正極電極Bを用い、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0051】（電池性能の評価）実施例1と同様の方法によって電気容量の測定した。この結果、放電容量は、5サイクル終了時で 240mAh/g 、10サイクル終了時で 235mAh/g 、50サイクルで 232mAh/g と電気容量の低下は極めて少ないものであった。

【0052】実施例3

（負極の製造）カーボン（ロンザ社製「KS-15」）92重量部に、実施例1で得たポリマーa5重量部（固形分重量）となるように、実施例1で得たバインダー組成物Aを加え、更に、カルボキシメチルセルロース1重量%NMP分散液を固形分1.5重量部となるように加え、十分に混合して負極用スラリーを得た。このスラリーを幅8cm、長さ20cm、厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ $25\mu\text{m}$ の負極電極Cを得た。

【0053】（電池の製造と性能の評価）得られた負極電極C、正極電極は実施例1の正極電極Aを用い、実施例1と同様に電池を作製し、電池性能を評価した。この結果、放電容量は、5サイクル終了時で 233mAh/g 、10サイクル終了時で 230mAh/g 、50サイクルで 225mAh/g と電気容量の低下は極めて少ないものであった。

【0054】実施例4

（ゴムの製造）攪拌機付き 50Kg f/cm^2 耐圧オートクレーブに、ブタジエン240重量部、スチレン120重量部、トルエン2700重量部、重合開始剤としてn-ブチルリチウムの 0.1mol/l トルエン溶液10重量部を入れ、 60°C で重合した。モノマー消費量90%となった時点で、エチレンオキサイドガスを導入した。メタノールで反応を停止した後、冷却し、末端に水酸基を有するスチレン-ブタジエン共重合体のトルエン溶液を得た。このゴムの分子量は、 $M_w=49000$ 、 $M_n=44000$ であった。（ポリスチレン換算、THF溶媒のGPCにての測定値）

【0055】（反応）上記のトルエン溶液50重量部（固形分5重量部）に、過酸化水素水10重量部を加え、 30°C で3時間攪拌し、末端の水酸基を酸化しカル

ボキシル基を導入した。水相を分離した後、ヒドロキシエチルセルロースの5wt% NMP溶液200重量部を加え、室温で2時間攪拌する。次いで80℃に加温した後、濃硫酸1重量部を加え、16時間強攪拌した。室温に冷却した後、LiOHの5wt%水溶液で中和する。析出した固形分をろ別する。次いで、固形分を水洗後、ポリマーdを得た。乾燥したポリマーdの重量は、13重量部であった。実施例1と同様に処理し、ポリマーdのNMP溶液（バインダー組成物D）を得た。

【0056】（電池の製造と性能の評価）実施例1と同様に、バインダー組成物Dを用いて電池特性を測定した。この結果、放電容量は、5サイクル終了時で230

mAh/g、10サイクル終了時で228mAh/g、50サイクルで218mAh/gと電気容量の低下は極めて少ないものであった。

【0057】比較例1

（電池の製造と性能の評価）ヒドロキシエチルセルロース2wt% NMP溶液をバインダー組成物として、実施例1と同様に電池特性を評価した。その結果、電池容量は5サイクル終了時で185mAh/g、10サイクル終了時で170mAh/g、50サイクル終了時では31mAh/gと、初期容量は高い値であったが、繰り返しの充放電のサイクル数が30サイクル以降では極めて激しい容量低下が認められた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F1

H01M 4/02

H01M 4/02

B

4/62

4/62

Z

10/40

10/40

Z